

## PRODUCTION OF SYNTHESIZED RESIN LIGHT TRANSMISSION BODY

Patent Number: JP5173026  
Publication date: 1993-07-13  
Inventor(s): KOIKE YASUHIRO; others: 04  
Applicant(s):: YASUHIRO KOIKE; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP5173026  
Application Number: JP19910357674 19911226  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02B6/00 ; G02B6/18  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To improve defective points of a production method for refractive index distribution type synthetic resin light transmission body by polymn. reaction, and to provide a production method by which a multimode light transmission body having excellent characteristics and continuous distribution of refractive index can be produced with good productivity.

**CONSTITUTION:** Monomers dissolving a transparent polymer are gradually supplied to a cylindrical chamber whose wall is constituted of the transparent polymer and which is horizontally held and rotates around the center axis. Gelatinized layer is successively moved from the chamber wall to the inner part of the chamber while dissolving the transparent polymer into the monomers. Thus, the synthetic resin light transmission body having continuous slope of refractive index in one direction is obtd.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-173026

(43) 公開日 平成5年(1993)7月13日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 B 6/00  
6/18

識別記号

3 6 6

庁内整理番号

7036-2K

7036-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8(全9頁)

(21) 出願番号 特願平3-357674

(22) 出願日 平成3年(1991)12月26日

(71) 出願人 591061046

小池 康博

神奈川県横浜市緑区市が尾町534の23

(71) 出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 小池 康博

東京都目黒区大岡山1-31-30

(72) 発明者 二瓶 栄輔

神奈川県川崎市中原区下小田中6-15-29

(72) 発明者 松村 泰男

神奈川県横浜市泉区上飯田4663-1-205

(74) 代理人 弁理士 前島 肇

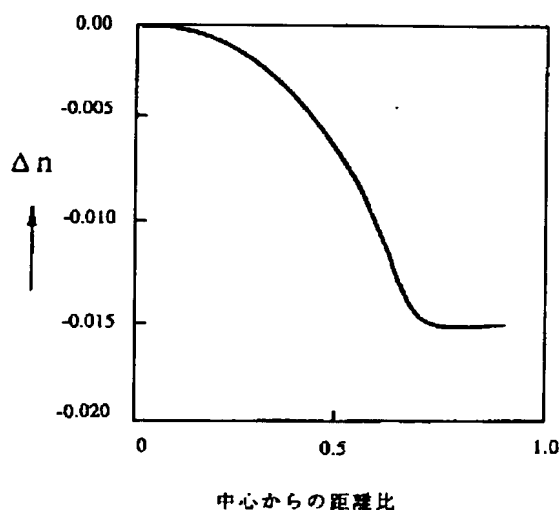
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成樹脂光伝送体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来の重合反応による屈折率分布型合成樹脂光伝送体の製造方法の欠点を改良し、かつ重合状態に関する新たな知見に基づき、優れた特性の連続的な屈折率分布を有する多モード型光伝送体をきわめて生産性よく得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 容器壁が透明重合体により構成され、水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、透明重合体を溶解するモノマーを徐々に供給し、透明重合体をモノマー中に溶解させながら、ゲル層を容器壁から容器内部へ向かって順次移動させることにより、一定方向に連続した屈折率勾配を有する合成樹脂製光伝送体を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 容器壁が透明重合体により構成され、水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、該透明重合体を溶解するモノマーを徐々に供給し、該透明重合体を該モノマー中に溶解させながら、ゲル層を容器壁から容器内部へ向かって順次移動させて該モノマーをラジカル重合させることを特徴とする、生成した樹脂中における該透明重合体の濃度がゲルの移動方向に向かって低下する組成を有することにより一定方向に連続した屈折率勾配を有する多モード型合成樹脂光伝送体の製造方法。

【請求項2】 前記モノマーが重合してなる重合体と前記容器壁を構成する透明重合体が相溶性を有するものである請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記モノマーの溶解性パラメーター $\delta_M$ と容器壁を構成する前記透明重合体の溶解性パラメーター $\delta_P$ が、下記式数1を満足するものである請求項1に記載の方法。

【数1】

$$|\delta_M - \delta_P| > 5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \quad 20$$

【請求項4】 前記モノマーをホモ重合体としたときの屈折率と該透明重合体の屈折率との差が少なくとも0.005であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記モノマーが、ホモ重合体とした場合に透明でかつ屈折率の差が少なくとも0.005である異なる重合体を与える2種以上のモノマーからなる混合物であって、初期には低屈折率重合体を与えるモノマー成分が多く、徐々に高屈折率重合体を与えるモノマー成分が多くなるように、または初期に高屈折率重合体を与えるモノマー成分が多く、徐々に低屈折率重合体を与えるモノマー成分が多くなるように混合比率を変更しつつ供給することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記モノマーがメチルメタクリレートであり、容器壁を構成する透明重合体がメチルメタクリレートとベンジルメタクリレートの共重合体またはメチルメタクリレートと1,1,2-トリフルオロエチルメタクリレートの共重合体である請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記モノマーがメチルメタクリレートとベンジルメタクリレートの混合物またはメチルメタクリレートと1,1,2-トリフルオロエチルメタクリレートの混合物であり、容器壁を構成する透明重合体がメチルメタクリレート重合体である請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記モノマーを一定速度で連続的にあるいは2回以上に分割して供給することを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、屈折率が一定方向に沿って連続的に変化する任意の屈折率分布を持つ透明な合

成樹脂製の多モード型光伝送体であるグレーデッドインデックス型光伝送体を製造する方法に関するものである。更に詳しくは、容器壁を構成する透明重合体をモノマー中に溶解させながらモノマーを重合させ、それにより一定方向に屈折率が連続的に変化する屈折率分布を持つ多モード型合成樹脂光伝送体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 屈折率が一定方向に連続的に変化する屈折率分布を持つ光伝送体は、凸レンズ作用を持つ棒状レンズ、凹レンズ作用を持つ棒状レンズあるいは広帯域の光伝送ファイバーとして広く利用され、なかでも、透明合成樹脂製の光伝送体は、石英製の光伝送体に比べて軽量性、経済性、取扱い易さ、耐衝撃特性、柔軟性等に優れ、近年その用途を広げてきている。

【0003】 また、光伝送体は伝送する光のモードから大きく分類するとシングルモード型と多（マルチ）モード型がある。多モード型はコア半径が伝送する光の波長に比較し十分に大きく、そのため多数のモードの光を伝送することができる。多モード型は更に屈折率勾配の形式により、屈折率がコアとクラッドの間でステップ状に変化するステップインデックス型と屈折率がなだらかに連続的に変化するグレーデッドインデックス型に分けられる。

【0004】 特定容器内の重合反応による合成樹脂製の多モード型であるグレーデッドインデックス型光伝送体の製造方法としては、従来以下の方法が提案されている。すなわち特公昭52-5857号公報では、あらかじめ製造した三次元の網目構造を有する特定の重合反応進行過程にある透明固体物体に、これと異なる屈折率を有する重合体を形成するモノマーを拡散移動させた後、全体の重合反応を終結させて屈折率分布型光伝送体を得る方法を提案している。しかしながら、この方法においては、あらかじめ製造する透明固体物体の形状保持のため、透明固体物体を多官能のラジカル重合性モノマーを用いて三次元の網目構造にする必要がある。このため、透明固体をあらかじめ別途に製造するという手間がかかるほかに、製造された重合体は三次元の網目構造を有するものとなり、熱可塑性が小さくなって延伸加工などの後加工が難しいという問題がある。通常実用性のある合成樹脂光伝送ファイバーは、その製造過程において延伸処理を施し、繊維としての腰の強さと引張強度を与えることが好ましい。しかし、上記方法によって得られる光伝送体は、本質的に三次元網目構造を有するために延伸することが困難である。

【0005】 特公昭54-30301号公報および特開昭61-130904号公報では、2種のモノマーのモノマー反応性比 $r_1$ 、 $r_2$ の相違に着目し、屈折率勾配を有する光伝送体の製造方法を提案している。しかし、モノマーのモノマー反応性比の違いを利用する上記方法では、当然ながらラジカル共重合反応性比 $r_1$ と $r_2$ と

3

の差が大であるほど好ましく、その結果としてホモ重合体の生成が優先することになり、ホモ重合体の巨大分子を生成して相分離するため、得られた光伝送体を白濁させ、光伝送効率が低下する場合がある。更に、モノマー反応性比の差を大きくするために、例えば、特公昭54-30301号公報の実施例に用いられている安息香酸ビニル、オークロ安息香酸ビニル、あるいは特開昭61-130904号公報の実施例に用いられているフェニル酢酸ビニルなどのような重合速度の低いモノマーを一方のモノマーとして使用せざるを得ないことがある。モノマー反応性比の大きく相違するモノマーを使用することは、とりもなおさず共重合性のかなり悪いモノマーを用いることである。その結果、重合反応性のよいモノマーが先に重合し、重合反応の最終段階では重合反応性の悪いモノマーが高濃度で存在することになり、残存モノマーの重合のために重合反応終了に時間がかかるほか、極端な場合には残存モノマーの除去を必要とする場合があった。更に残存モノマーの存在は、光伝送体の引張強度、伸び、腰の強さなどの機械的強度、残存モノマーの後重合または分解などによる伝送体の長期安定性などに悪影響を及ぼす。

【0006】ここで、本発明者らは、ラジカル反応により共重合樹脂が生成する過程を深く考察した。すなわち、モノマーが重合するに従いモノマー液の粘度が上昇しゲル状態になると、成長ポリマーラジカルは分子量が大であるために同ゲル中の拡散が困難になる。このような場合、ラジカル反応における停止反応としての成長ポリマーラジカル同士の2分子反応は進行し難く、その結果重合速度が増大する。ここで重合が進行し成長ポリマーラジカルが更に成長するには、原料モノマーが該ゲル中に拡散し、成長ポリマーラジカルへ十分に補給され続けることが必要である。上記のような現象は、いわゆるゲル効果としてラジカル重合において認められているものである。そして、ラジカル重合を容器内反応液の任意の一端からこのゲル効果を奏するように行うと、重合は任意の重合開始端から一定の進行方向に沿って順次進行し、最終的には他端まで進行する。ここで、本発明者らは、重合させるべきモノマーに溶解する重合体により構成された容器内で、モノマーを重合させる過程について更に考察を進めた。すなわち、この場合容器壁の重合体はモノマー中に溶解し、溶解した重合体はゲル中から選択的にゲル外へと排除されることになる。重合の間、容器壁の重合体の溶解流出は継続し、ゲル外へと排出され続ける。溶出した重合体の濃度は、壁から離れるに従って順次に低下し、その結果得られた重合体は重合の進行方向に沿って初めに仕込んだモノマーについて連続して変化する組成分布を有することになる。

【0007】更には、水平に保持した中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、容器壁の重合体を溶解するモノマーを徐々に供給し、重合体をモノマー中に溶解させ

4

ながら、ゲル層を容器壁から容器内部へ向かって順次移動させながらモノマーをラジカル重合させることにより、より均一な重合体が生成することを見いだした。本発明者らはこのような知見に基づき、新たな共重合方法に従った合成樹脂光伝送体の製造方法を発明するに至った。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような点に鑑み、従来の重合反応による屈折率分布型合成樹脂光伝送体の製造方法の欠点を改良し、かつ重合状態に関する新たな知見に基づき、優れた特性の連続的な屈折率分布を有する多モード型光伝送体がきわめて生産性よく得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、容器壁が透明重合体により構成され、水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、該透明重合体を溶解するモノマーを徐々に供給し、該透明重合体を該モノマー中に溶解させながら、ゲル層を容器壁から容器内部へ向かって順次移動させて該モノマーをラジカル重合させることを特徴とする、生成した樹脂中における該透明重合体の濃度がゲルの移動方向に向かって低下する組成を有することにより一定方向に連続した屈折率勾配を有するグレーデッドインデックス型合成樹脂光伝送体の製造方法に関する。更に第2の発明は、モノマーの溶解性パラメーター $\delta_M$ と容器壁を構成する重合体の溶解性パラメーター $\delta_P$ が、下記式数2を満足することを要件とする上記発明に関する。

【数2】

$$|\delta_M - \delta_P| > 5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$$

【0010】以下、本発明を更に説明する。本発明は、円筒状の容器内に特定のモノマーを徐々に供給し、容器内の該モノマーと接触する内壁部分から容器中央部に向かって順次ゲル効果を利用してラジカル共重合反応を進行させる。容器寸法は特に限定されず、任意の寸法のもので採用できる。例えばその内径は1~70mmのものが適当である。モノマーと接触する容器壁を構成する透明重合体は、重合させるべきモノマーに溶解するものであることが必要である。この点から通常、余り大きい分子量ではモノマーに対する溶解性が低下するために好ましくない。また、余りに小さい分子量では、容器壁を構成するための機械的強度が不足する。このような観点からその分子量は、通常平均分子量1万~100万の範囲から選択することが適当であり、更に好ましくは3~20万の範囲である。この透明重合体は、モノマーに溶解性を有するところから、通常はラジカル重合活性基を1個有する1種または2種以上の単官能性モノマーの重合体である。

【0011】本発明の重合に際しては溶媒を使用するこ

ともできるが、溶媒を使用した場合には、重合後の溶媒除去工程が必要となり、また溶媒除去による弊害が生ずるため、通常は溶媒を用いずにモノマーそれ自体を溶媒の代わりとして重合反応を行うことが望ましい。

【0012】例えば、まず容器壁側から適宜の公知の方法により熱、紫外線などのラジカル発生のためのエネルギーを局部的に与え、容器内壁に接するモノマー液部分に温度の高い、または、紫外線強度の大きい部分を発生させ、これにより同部分にラジカルを高濃度に生成させ、重合反応を優先的に進行させる。加熱もしくは照射環境を均一化させ、更には遠心力を利用してモノマーを円筒状容器の内側より中心部にかけて同じ様な厚さにするために、円筒状の容器は水平に保持し、中心軸のまわりに回転させることが必要である。容器の回転数は、供給したモノマー混合液が遠心力で円筒容器壁に均一な厚みの液膜を生成するために必要な回転数以上であればよく、その値は容器の直径により異なるが、例えば直径10mm程度の円筒容器なら800rpm以上、好ましくは1000rpm程度でよい。しかし、モノマーのゲル化状態が破壊あるいは攪乱されるような不均一な攪拌または過度の回転などの機械的操作を容器に対して与えることは好ましくない。

【0013】ラジカル重合のための紫外線の波長、加熱温度などは使用するモノマーの種類により任意に選択できる。例えば、加熱温度範囲としては、室温から150℃の範囲が例示される。いずれの場合にも、任意の量のベンゾイルパーオキシド(BPO)などの公知のラジカル重合開始剤あるいは光重合増感剤を必要に応じて混合する。また、光重合と熱重合とを併用することもできる。

【0014】ラジカル重合反応が進行し、モノマー混合液の粘度が増加してゲル化状態が発現すると、そのゲル中に存在するポリマー成長ラジカルは同ゲル中を拡散し難くなり、重合反応の停止反応が起こる確率は小さくなる。この結果該ゲル部分における重合速度は増大する。ゲル中のラジカル成長末端は、ゲル内部の未反応モノマーと更に結合して重合が進行し最終的な樹脂となると共に、ゲルはその重合した樹脂前面の重合進行方向に向かって順次生成し重合して行く。このようにしてゲル効果を利用してしながら、容器内の壁側から順次容器内部に向かって重合反応を進行させることが可能となる。重合開始端は前記透明重合体が溶解を開始する容器内の壁側とする。

【0015】ここでゲルとは、その中ではポリマー成長ラジカルが実質的に拡散し難い程度まで粘度が上昇したオリゴマーまたは重合体をいう。従って、本発明でいうゲルとはいわゆる三次元構造の網目状重合体ではない。また、ある場合には、生成ゲルはモノマー液から析出することもある。しかし、生成ゲル内においてモノマーの移動が不可能なほど重合度の上昇した重合体は含まれな

い。なお、重合速度をあまり速くすると、明瞭なゲル化状態を発現することなく重合が完了するので好ましくない。この点から重合速度は、ゲル内においてモノマーが十分に移動できる程度の重合時間を取るよう適宜に決定する。通常は1~100時間の範囲から選択される。

【0016】本発明において用いるモノマーは、前記のように容器壁を構成する透明重合体を溶解するモノマーであり、1種に限らず2種以上の任意の数のモノマーの混合物として用いることもできる。例えば、モノマーをホモ重合体としたときの屈折率と前記透明重合体の屈折率との差が少なくとも0.005であるモノマーであって、上記透明重合体を溶解するモノマーを容器内に徐々にあるいは2回以上に分割して供給することもできる。屈折率の差がこれより小さい場合には、たとえ明確な組成分布が得られたとしても、必要な屈折率の分布を発現することにはならない。または、重合した場合に透明であり、屈折率の差が少なくとも0.005である、少なくとも2種の異なる重合体を与えるモノマーからなる混合物であって、始めは低屈折率重合体を与えるモノマー成分が多く、徐々に高屈折率重合体を与えるモノマー成分が多くなるように、あるいは始めに高屈折率重合体を与えるモノマー成分を多くして、徐々に低屈折率重合体を与えるモノマー成分が多くなるように混合比率を変更しつつ、徐々にあるいは2回以上に分割して供給することもできる。

【0017】モノマーの供給は、任意の一定速度で供給する場合には5~50時間程度を費やして徐々に行えばよい。また2回以上に分割して供給する場合は、前回供給したモノマーがほぼ重合した後に次の供給を行うことが望ましい。いずれの場合にも、モノマーの供給が速すぎると、容器壁を構成する前記透明重合体が十分に溶解できないので、中心付近まで分布し難くなったりあるいは重合熱の除去が不十分となり、発泡し易くなる。

【0018】本発明の更に好ましいモノマーおよび容器壁を構成する前記透明重合体との組合せは、モノマーの溶解性パラメーター $\delta_M$ と容器壁を構成する透明重合体の溶解性パラメーター $\delta_P$ が、下記式数3を満足するものである。

【数3】

$$|\delta_M - \delta_P| > 5 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

ここでモノマーおよびポリマーの溶解性パラメーターは、次式数4により計算で求めることができる。[HOY et al. の方法 (POLYMER HANDBOOK, Third edition, VII/519 (Wiley Interscience社発行) を参照) ]。

【数4】

$$\delta = \frac{d \Sigma C}{M}$$

ここで、dおよびMはそれぞれモノマーまたはポリマー

の密度および分子量を示す。Gはグループモラーアトラクション・コンスタント (Group Molar Attraction Constant) である。上記範囲を満足しないモノマーあるいは透明重合体を用いると、組成分布が良好でない樹脂が得られることになり好ましくない。参考のために、\*

\*いくつかのラジカル重合性モノマーについて、溶解性パラメーターなどを下記の表1に示す。

【0019】

【表1】

モノマー*	溶解性パラメーター (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>		ポリマーの 屈折率 n
	モノマー	ポリマー	
MMA	7.82	9.20	1.490
BzMA	8.87	9.54	1.568
PhMA	9.13	9.65	1.571
3FMA	—	7.8	1.42
St	8.15	9.28	1.591
CHMA	8.25	9.04	1.507
1-PhEtMA	8.52	9.29	1.549

\* MMA : メチルメタクリレート

BzMA : ベンジルメタクリレート

PhMA : フェニルメタクリレート

3FMA : 1,1,2-トリフルオロエチルメタクリレート

St : スチレン

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

1-PhEtMA : 1-フェニルエチルメタクリレート

【0020】本発明に使用されるモノマーおよび透明重合体は、本発明に規定される条件を満たしていればよく、そのほかに制限はない。なお、本発明において用いるラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合活性のある官能基、例えばアリル基、アクリル基、メタクリル基およびビニル基のような二重結合を1個有する一官能性モノマーであって、三次元構造の網目状重合体を形成し得

る多官能性のモノマーは含まれない。ただし、本発明の目的の範囲内でこれら多官能性モノマーを少量混合して用いることは差し支えない。本発明において使用可能なモノマーおよび透明重合体の組合せの具体例を表2に例示する。

40 【0021】

【表2】

モノマー	透明重合体
MMA	MMA/3FMA共重合体
MMA	MMA/PhMA共重合体
MMA	MMA/BzMA共重合体
MMA+BzMA (混合物)	MMA/BzMA共重合体 (モノマーと異なる組成)
MMA+BzMA (混合物)	MMAホモ重合体
MMA+3FMA (混合物)	MMAホモ重合体
MMA+3FMA (混合物)	MMA/3FMA共重合体 (モノマーと異なる組成)
MMA+PhMA (混合物)	MMAホモ重合体
MMA+PhMA (混合物)	MMA/PhMA共重合体 (モノマーと異なる組成)
St	MMA/St共重合体
St+MMA (混合物)	MMA/St共重合体 (モノマーと異なる組成)
St+MMA (混合物)	MMAホモ重合体

【0022】これらの中でも、メチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート共重合体を容器壁を構成する重合体とし、メチルメタクリレートのみをモノマーとして重合する場合、あるいはメチルメタクリレートのホモ重合体を容器壁を構成する重合体とし、メチルメタクリレート／ベンジルメタクリレートをモノマーとして重合する場合が、モノマーあるいは重合体の入手のし易さ、得られる光伝送体の透明度の点から特に好ましい。

【0023】なお、説明を容易にするために1種のモノマーを例に取り説明したが、本発明に規定される条件を満たしていれば、用いるモノマーは前記表2の例に示すように1種に限らず2種以上の任意の数のモノマーの混合物として用いることもできる。2種以上のモノマーの混合物を用いるときは、それぞれのモノマー間において前記諸条件を満たすことが必要である。更に、容器壁を構成する重合体も、前記条件を満たす限りホモ重合体であってまた共重合体であってもよい。また、製造され

た重合体の透明性を阻害しない限り、ラジカル重合開始剤のほか任意の添加剤、例えば、連鎖移動剤、酸化防止剤などを加えることができる。

【0024】重合が完結した円筒状重合体は、必要に応じて例えば中心部に近い組成を有するモノマーを注入して重合反応を行なう方法、あるいは円筒内部を減圧にしてつつガラス転移点以上の温度で処理することにより内部空洞を取り除く方法等によって、内部まで充実した半径方向に屈折率勾配を有する透明ロッド状樹脂を得ることができる。これは、そのままあるいは適宜の加工を施して光伝送体として使用することができる。例えば、得られたロッドを公知の方法により適宜の延伸倍率で延伸し、繊維状として合成樹脂製の光伝送用光ファイバーとすることができる。

【0025】中心部が高屈折率の屈折率分布を有する円柱状の伝送体は、凸レンズ作用を有する棒状レンズ、光通信用光ファイバーなどに、また中心部が低屈折率の屈

折率分布を有する円柱状の伝送体は、凹レンズ作用を有する棒状レンズなどの光伝送体に使用できる。断面が矩形状の容器中で反応させると、凸レンズ作用または凹レンズ作用を有する板状レンズを製造することができる。

【0026】

【実施例】実施例により本発明を更に説明する。

＜実施例1＞水平に保持したガラス管内にメチルメタクリレート（MMA）と1,1,2-トリフルオロエチルメタクリレート（3FMA）を4：1の重量比で仕込み、両端をシールした後、回転数1000rpmで回転させながら常法に従い熱重合させることにより、外径20mm、内径15mmの分子量10万のMMA/3FMA共重合体からなる重合管を得た。外側のガラス管を壊してこれを除いた後、水平に保持され中心軸のまわりに回転する上記重合管内に、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを0.15重量%および重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド（BPO）を0.50重量%加えたMMAを、10時間を費やして徐々に仕込みながら70℃で反応させた。そのままの温度で更に20時間大気中で熱重合させた。重合の間、重合管は回転数1000rpmで回転させた。重合後、中心部に再び前記連鎖移動剤と重合開始剤を含むMMAを充填して重合反応を行ない、内部まで充実した透明ロッド状樹脂を得ることができた。更に、減圧熱処理として0.2mmHgに減圧し、20時間、80℃に保持した。生成重合体中の残存モノマーの含有量を測定したところ、その量は0.5重量%以下であった。重合管内部の重合体と重合管とは一体となっていたので、次にこれを一体のまま両端をカットし、250℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱を行いながら熱延伸することにより、直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、ほぼ全長にわたって一様に図1に示す連続分布を有していた。図1において、縦軸は最も高い屈折率と特定の距離における屈折率との差（ $\Delta n$ ）を示す（以下同じ）。

【0027】＜実施例2＞連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを0.15重量%および重合開始剤としてBPOを0.50重量%加えたMMAを3時間おきに3分の1ずつ供給すること、および重合後パイプ内部を減圧にしつつ130℃で10時間保持することを除いては実施例1と同様の操作を行い、図1とほぼ同じ屈折率分布を持つファイバーを得た。

【0028】＜実施例3＞水平に保持したガラス管内にMMAとベンジルメタクリレート（BzMA）を重量比4：1で仕込み、両端をシールした後、回転数1000rpmで回転させながら常法に従い熱重合させることにより、外径20mm、内径15mmの分子量10万のMMA/BzMA共重合体からなる重合管を得た。外側のガラス管を壊して除いた後、水平に保持され中心軸のまわりに回転する上記重合管内で、実施例1と全く同様にしてM

MAを重合させた。重合後、実施例1と同様に後処理および減圧処理を行ったところ、重合体中の残存モノマーの含有量は0.5重量%以下であった。更に実施例1と同様の処理を行って、直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、ほぼ全長にわたって一様に図2に示す連続分布を有していた。

【0029】＜実施例4＞水平に保持したガラス管内にMMAを仕込み、両端をシールした後、実施例1と同様な方法で外径20mm、内径15mmの分子量8万のMMA重合体からなる重合管を得た。外側のガラス管を壊してこれを除いた後、水平に保持され中心軸のまわりに回転する上記重合管内に、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを0.15重量%および重合開始剤としてBPOを0.50重量%加えたMMAとBzMAを、仕込重量比8：1、5：1、4：1の順に3時間おきに供給しながら70℃で重合反応を行った。そのままの温度で20時間大気中で更に熱重合させた。重合の間、重合管は回転数1000rpmで回転させた。重合後、パイプ内部を減圧にしつつ130℃で10時間熱処理を行ない、内部まで充実した透明ロッド状樹脂を得ることができた。更に、減圧熱処理として0.2mmHgに減圧し、20時間、80℃に保持した。生成重合体中の残存モノマーの含有量を測定したところ、その量は0.5重量%以下であった。重合管内部の重合体と重合管とは一体となっていたので、次にこれを一体のまま両端をカットし、250℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱を行いながら熱延伸することにより、直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、ほぼ実施例1で得られたファイバーと同様な連続分布（図1）を有していた。

【0030】＜実施例5～8＞下記表3に示す「重合管を形成するモノマー」を用いて、実施例1と同様にして外径10mm、内径6mmの分子量10万の重合管をそれぞれ得た。実施例5ではMMA単独重合体、実施例6ではSt/CHMA共重合体、実施例7はMMA/3FMA共重合体および実施例8ではMMA/5FMA共重合体からなる。これらの重合管に表3に示す「重合体内部を形成するモノマー」をそれぞれ仕込み、実施例1と同様にして熱重合させた。実施例5ではMMA/St、実施例6ではSt、実施例7ではMMA/BzMAおよび実施例8ではMMAを用いた。熱重合後、実施例1と同様にして処理して、直径0.6mmの光ファイバーをそれぞれ得た。得られた光ファイバーについて半径方向の屈折率分布を測定したところ、いずれも実施例1のものと同様に凸型の屈折率分布（図1）を有することがわかった。

【0031】＜実施例9～11＞表3に示す「重合管を形成するモノマー」を用いて、実施例1と同様にして外



径10mm、内径6mmの分子量10万の重合管をそれぞれ得た。実施例9ではMMA/PhMA共重合体、実施例10ではMMA/St共重合体および実施例11ではMMA/PEMA共重合体からなる。これらの重合管に、表3の通り「重合体内部を形成するモノマー」としていずれの場合もMMAをそれぞれ仕込み、実施例2と同様にして熱重合させた。熱重合後、実施例2と同様\*

\*に処理して、直径0.6mmの光ファイバーをそれぞれ得た。得られた光ファイバーについて半径方向の屈折率分布を測定したところ、いずれも実施例3のものと同様に凹型の屈折率分布(図2)を有することがわかった。

【0032】

【表3】

実施例	重合管を形成するモノマー		重合体内部を形成するモノマー	
	種類	重量比	種類	重量比
5	MMA	—	MMA/St	4:1
6	St/CHMA	4:1	St	—
7	MMA/3FMA	4:1	MMA/BzMA	4:1
8	MMA/5FMA*	4:1	MMA	—
9	MMA/PhMA	4:1	MMA	—
10	MMA/St	4:1	MMA	—
11	MMA/1-PhEtMA	4:1	MMA	—

\* 5FMA: 2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート

【0033】

【発明の効果】本発明により、従来のモノマー共重合性の低いモノマーを用いる方法における、ホモ重合体の生成に起因する相分離と白濁の危険性、重合速度が大きく異なることに起因する残存モノマーの問題、反応完結に時間がかかると等の問題が改善され、良好な連続的屈折率勾配をもつ光伝送体、例えば多モードのグレーデッドインデックス(GI)型光ファイバーが得られる。本発明によれば、容器内で行なわれる重合反応に関

与するモノマーは実質的に1種とすることも可能となり、この結果、複数のモノマーを使用する方法と比較して重合反応進行の監視およびその制御が極めて容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示すグラフである。

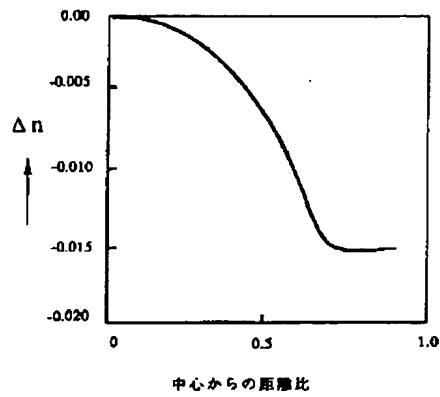
【図2】実施例3で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示すグラフである。

(9)

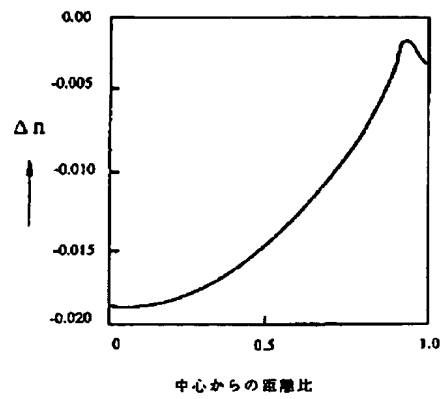
特開平5-173026



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 宮田 省吾  
神奈川県横浜市鶴見区栄町通3-32-1

(72)発明者 寺内 かえで  
神奈川県川崎市幸区小向仲野町8-3-103